

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-335971

(43)Date of publication of application : 05.12.2000

(51)Int.Cl.

C04B 35/495

C04B 35/622

C04B 35/632

(21)Application number : 11-150768

(71)Applicant : NIPPON TUNGSTEN CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.1999

(72)Inventor : MASUMOTO TAKESHI

MIYAZONO TETSUO

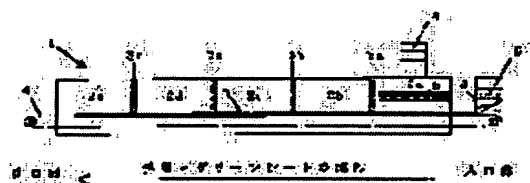
UKI TOSHIAKI

GONDO TOSHIHIRO

(54) AQUEOUS SOLVENT-CONTAINING CERAMIC SLURRY COMPOSITION FOR ELECTRONIC PART AND PRODUCTION OF GREEN SHEET**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a smooth and stable, high-quality ceramic green sheet with uniform and thin thickness, free from defects such as cracks, fissures and pinholes and useful for electronic parts by using water as solvent without causing cracks during its drying.

SOLUTION: This high-quality ceramic green sheet 7 is produced by the following process: first, a ceramic slurry comprising a water-soluble binder, plasticizer, dispersant, defoaming agent, ceramic material powder and water is prepared; from the slurry, a microbubble-free slurry 6 is extracted by using a centrifugal-type vacuum agitation deaerator and then made into a sheet form; subsequently, using doctor blade method, radiant heat from a heat-radiative aluminum plate 5 is concentrated at the central part of the sheet on the entrance 2a of a drying chamber to dry the sheet from its central part by the aid of a plurality of partition plates 3 (a, b, c, d) each provided with draft holes, and hot air flow is rendered unidirectional from the entrance 2a to the exit 2e for the slurry so as to gradually drop the temperature of the hot air and thereby the sheet is dried, thus forming the objective green sheet 7 free from defects including cracks, fissures and pinholes.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The ceramic slurry constituent for electronic parts which consists of water 10 - 30wt% of within the limits defoaming agent 0.5 - 5wt% dispersant 2 - 20wt% plasticizer 3 - 40wt% water-soluble binder 20 - 65wt%, and consists of the solvent of the drainage system characterized by adjusting ceramic slurry viscosity within the limits of 20-45 (dPas) to the ceramic raw material powder 100 in within the limits whose mean particle diameter is 0.1-1.5 micrometers.

[Claim 2] The acrylic polymer which is a water soluble polymer compound as a water-soluble binder, or the ceramic slurry constituent for electronic parts which consists of the solvent of the drainage system according to claim 1 characterized by using polyvinyl alcohol.

[Claim 3] The manufacture approach of the green sheet which performs distributed processing first by high-speed rotation mixing of 40 - 80rpm within the limits, subsequently processes by low-speed rotation mixing of 10 - 38rpm within the limits, subsequently carries out centrifugal-force mold vacuum mixing degassing as viscosity control in the ceramic slurry constituent for electronic parts, and is characterized by passing a screen after that.

[Claim 4] In between the paths to which said desiccation made flow of hot blast the one direction of the inlet-port section to the outlet section of a slurry in desiccation of the green sheet which consists of the solvent of a drainage system Install an aluminum heat sink in the beginning between said paths, and two or more drying room is prepared with the diaphragm of the metal which subsequently has a ventilating hole. The manufacture approach of a green sheet that the temperature of said drying room is missing from the outlet section from the inlet-port section of a slurry, and temperature of 50-60 degrees C and pars intermedia is characterized by being adjusted to the temperature gradient whose temperature of 30-60 degrees C and the outlet section is 30-40 degrees C by the temperature of the inlet-port section.

[Claim 5] It is the manufacture approach of the green sheet according to claim 4 characterized by for said diaphragm having consisted of aluminum, copper, one stainless sort, or two sorts or more in the metaled diaphragm, and preparing two or more ventilating holes.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the general drawing showing the doctor blade equipment by the gestalt of 1 operation of this invention.

[Drawing 2] It is the expanded sectional view showing the aluminum heat sink of the drying-room 2a section of the doctor blade equipment by the gestalt of 1 operation of this invention.

[Drawing 3] It is the expanded sectional view showing metal diaphragm 3a which divides each drying room of the doctor blade equipment by the gestalt of 1 operation of this invention.

[Drawing 4] It is the expanded sectional view showing metal diaphragm 3b which divides each drying room of the doctor blade equipment by the gestalt of 1 operation of this invention.

[Drawing 5] It is the expanded sectional view showing metal diaphragm 3c which divides each drying room of the doctor blade equipment by the gestalt of 1 operation of this invention.

[Drawing 6] It is the expanded sectional view showing 3d of metal diaphragms with which each drying room of the doctor blade equipment by the gestalt of 1 operation of this invention is divided.

[Description of Notations]

- 1 Doctor Blade Equipment
- 2 Drying Room (... 2a, 2b, 2C, 2D and 2E, with Thermometer)
- 3 Metal Diaphragm (3a, 3B, 3C, 3D)
- 4 Nichrome Wire Heater
- 5 Aluminum Heat Sink
- 6 Slurry
- 7 Green Sheet
- 8 Blade
- 9 Carrier Film

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the ceramic slurry constituent for electronic parts used for laminating ceramics, such as a Media Interface Connector (microwave integrated circuit) substrate for electronic parts, and a multilayer ceramic substrate, a multilayer ceramic capacitor, a laminating ceramic varistor, a laminating piezoelectric device, a laminating coil inductor, etc., and a green sheet.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, the electronic-circuitry substrate of the multilayer interconnection which used the ceramics or a glass ingredient is used for electronic equipment. Moreover, also in various information communication equipment, in order to attain diversification and high integration, the multi chip module using the ceramic multilayer substrate which makes an alumina a subject is applied as an electronic-circuitry substrate.

[0003] Furthermore, the ceramic chip capacitor etc. is used for various electronic instruments as a micro multilayer form passive element. Each of these ceramic multilayer form electronic parts is usually manufactured by the approach of calling sheet laminated layers method which accumulates and sinters the green sheet which wired by formation of the electric conduction film.

[0004] These green sheets The organic solvent and ceramic raw material powder as a solvent, The organic polymeric materials for fixing ceramic raw material powder (henceforth a binder), It consists of a little plasticizer added in order to give flexibility to a green sheet if needed. The liquefied mixture which added the dispersant if needed [a solvent and if needed] for dissolving an organic macromolecule in the mixture of ceramic powder, organic polymeric materials, and a plasticizer Continuation coating of (calling it a slurry hereafter) is carried out on a band-like carrier film with a doctor blade method, and it dries, and volatilization removal of the organic solvent is carried out, and it is cast.

[0005] As ceramic powder, according to the electric and thermal property demanded as a substrate ingredient, independent or mixture of ceramics, such as an alumina, a mullite, or barium titanate, various kinds of glass powder, or other inorganic powder etc. is used, and poly butyl butyral resin is used abundantly as a binder, and various organic solvents, such as butyl alcohol, a methyl ethyl ketone, and tetrachloroethylene, are usually used as a solvent of this resin.

[0006] However, the conventional technique which uses a lot of such organic solvents or chlorine-based organic solvents has the trouble that the use is harmful and includes danger, such as environmental pollution, a fire, and explosion, to the body.

[0007] Development of the technique which the requests of the drainage system slurry which does not use an organic solvent are mounting also from the field of environmental pollution in recent years, changes to the conventional organic polymeric materials dissolved only in the above-mentioned organic solvent, creates a slurry by using water as a solvent, using as a binder the acrylic resin reformed so that it might dissolve in water, and casts a green sheet is furthered.

[0008] However, as compared with the case where a binder conventional organic solvent meltable type is used in continuation desiccation of the slurry at the time of manufacture of the green sheet which uses aqueous-sized acrylic resin as the binder of ceramic powder, it was easy to produce a crack in the flow direction of a sheet, and the technique which uses this water as a solvent broke by fluctuation of desiccation conditions, and had the trouble that poor sheet molding, such as a crack, occurred frequently.

[0009] Moreover, the technique indicated by JP,2-307861,A, JP,5-319893,A, JP,8-310870,A, JP,9-29718,A, etc. is known as the binder for green sheets which uses water as a solvent, and a conventional technique about green sheet manufacture.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, if it was in JP,5-319893,A indicated above, as the contents, it was the desiccation approach of the cure against a crack of the flow direction of a sheet, and was the approach of controlling the temperature of hot blast so that the rate of drying of the solvent of a center section becomes to the cross direction of a sheet earlier than the both-sides section.

[0011] However, before a binder solidifies, hot blast is sprayed and the trouble that the thickness nonuniformity by flapping will arise on a sheet if a slurry lenticulates and it dries as it is, and a crack arises owing to it occurs by this approach.

[0012] Moreover, if it was in said JP,8-310870,A, it was what limits volume solid content ratios, such as ceramic powder, a water-soluble binder, and water, and offers a green sheet without a defect by the approach as the contents.

[0013] However, there is no degassing approach, and a bubble does not disappear from the lack of degassing, but it is possible that many bubbles, a pinhole, a crack, etc. occur on a sheet front face with these contents.

[0014] Moreover, if it is in said JP,9-29718,A, as a water-soluble binder, an acrylic polymer is used, and the green sheet of a thin layer without the defect of a pinhole etc. is cast, and especially desiccation is processed at comparatively high temperature, and is creating the very stable green sheet.

[0015] however, by the desiccation approach of the green sheet constituent only known conventionally, using a water-soluble acrylic polymer as a solvent The green sheet of a drainage system is stabilized and is not obtained, but since desiccation conditions are very important factors If these were not canceled, many troubles of a crack, a pinhole, etc. were included in the green sheet, and it had the trouble that it was difficult to obtain the thing of the quality stabilized especially in productivity, and especially the yield of sheet manufacture fell sharply.

[0016] Moreover, if it is in the above-mentioned official report, grinding mixing, the degassing approach, etc. are not indicated, but if these processes cannot be found, the powder condensation and lump by the lack of distributed of powder exist, and the pinhole by generating of a micro bubble exists, and the quality green sheet has the trouble of not being obtained.

[0017] Then, the purpose of this invention can solve the trouble of the conventional technique which was mentioned above, can establish the desiccation conditions which are the most important process in the manufacture approach of the ceramic green sheet for

electronic parts which uses water as a solvent, and can cast a stable green sheet.

[0018] Consequently, it is divided at the time of desiccation and a crack etc. is not generated, and it aims at offering the manufacture approach of the ceramic slurry constituent for electronic parts which thickness is thin, and is uniform and does not have the defect of a pinhole etc., and a green sheet, without making distortion inherent in the interior of the cast sheet.

[0019]

[Means for Solving the Problem] It is the constituent with which the ceramic slurry constituent for electronic parts of this invention consisted of the defined presentation ratio with a water-soluble binder, a plasticizer, a dispersant, a defoaming agent, and water to the small ceramic raw material powder with which particle diameter was defined in order to attain the above-mentioned purpose, and ceramic slurry viscosity was adjusted within the optimal limits.

[0020] And it sets to the molding approach of the green sheet using these. As the adjustment approach of viscosity, it rotation-mixing [high-speed]-processes, and it ranks second and slurries, such as low-speed rotation mixing processing and also the centrifugal-force mold vacuum mixing degassing approach, and screen processing, are adjusted. After that as the sheet desiccation approach In between the paths of the drying room in which the metal plate which has two or more ventilating holes was formed, and also the inlet-port section to the outlet section of a slurry Twist [the green sheet which consists of the solvent of a drainage system by using the approach which installed the heat sink which used radiant heat for the beginning between the path is obtained, consequently / the defect of a crack, a cracking crack, a pinhole, etc.] on a sheet and are smooth. And it makes it possible to manufacture the stable quality ceramic green sheet for electronic parts.

[0021]

[Embodiment of the Invention] As opposed to the ceramic raw material powder 100 which invention of this invention according to claim 1 has in within the limits whose mean particle diameter is 0.1-1.5 micrometers Water-soluble binder 20 - 65wt%, plasticizer 3 - 40wt%, dispersant 2 - 20wt%, It is what was constituted with the ceramic slurry constituent for electronic parts with which it consisted of water 10 - 30wt% of within the limits defoaming agent 0.5 - 5wt%, and ceramic slurry viscosity was adjusted within the limits of 20-45 (dPas). By using the ceramic raw material powder within the limits whose mean particle diameter is 0.1-1.5 micrometers, it becomes raw material powder with the operation effectiveness that the green sheet of the quality sheet metal which was smooth and was stabilized without the defect of a crack, a cracking crack, a pinhole, etc. is obtained.

[0022] Moreover, the water-soluble binder within the defined limits has the operation which gives reinforcement to a green sheet.

[0023] Moreover, the plasticizer within the defined limits has the role which lowers the softening temperature of the giant-molecule system binder in a moldings, and has the operation which gives rheology nature and gives plasticity and flexibility.

[0024] Moreover, the dispersant within the defined limits controls the surface charge of PH or a particle, and has the operation which makes a primary particle distribute raw material powder.

[0025] Moreover, the defoaming agent within the defined limits has the operation effectiveness of erasing the bubble in a water-fine-particles-organic material.

[0026] Moreover, the water within the defined limits has the operation as a solvent for carrying out distributed mixing of these various drugs at homogeneity.

[0027] and the thing for which the viscosity of a ceramic slurry is adjusted -- a film plane -- thin -- homogeneity -- and stability -- moreover, it is divided and has an operation of stabilization of the workability for carrying out coating without the defect of a crack, a pinhole, etc. There is an operation which creates the green sheet by which the drainage system was stabilized by making it the adjusted slurry which includes these conditions in each.

[0028] Invention of this invention according to claim 2 was constituted by using the acrylic polymer which is a water soluble polymer compound, or polyvinyl alcohol as a water-soluble binder, and an acrylic polymer is meltable in water, and it has the operation effectiveness that ash content hardly remains in order to carry out the pyrolysis stabilized also at the time of baking.

[0029] In addition, the residual of ash content is a bad cause child who degrades dielectric characteristics especially in the ceramics for electronic parts, the loss in a RF band is very small, that is, that ash content does not remain has an operation that Q (1- δ) which is one of the dielectric characteristics becomes high.

[0030] Moreover, the adhesive property over raw material powder and the toughness of polyvinyl alcohol of a coat are large, a pyrolysis is loose, and generation of heat does not take place explosively at a stretch, but it has an operation that reinforcement increases by little addition.

[0031] By using these water solubility binder, a green sheet is tough, it is soft, there are no defects, such as a crack, and sheet molding has the operation as a cheap and stably reusable binder.

[0032] Invention of this invention according to claim 3 performs distributed processing first as viscosity control in the ceramic slurry constituent for electronic parts by high-speed rotation mixing of 40 - 80rpm within the limits. Subsequently It is what was constituted by down stream processing which it processes [down stream processing] by low-speed rotation mixing of 10 - 38rpm within the limits, and centrifugal-force mold vacuum mixing degassing is subsequently carried out [down stream processing], and passes a screen after that. There is an operation which makes particle diameter homogeneity small by grinding powder by high-speed rotation mixing, and performing distributed processing as viscosity control.

[0033] Subsequently, there is an operation of defoaming which erases a big bubble by low-speed rotation mixing. Furthermore, in centrifugal-force mold vacuum mixing degassing, there is an operation of defoaming which erases a micro bubble for a short time. Moreover, there is an operation which removes a foreign matter, a congelation, and a lump by letting a screen pass.

[0034] By giving down stream processing of these single strings, there is an operation which creates a quality green sheet without the defect of a crack, a cracking crack, a pinhole, etc.

[0035] In desiccation of the green sheet with which invention of this invention according to claim 4 consists of the solvent of a drainage system In between the paths to which said desiccation made flow of hot blast the one direction of the inlet-port section to the outlet section of a slurry Install an aluminum heat sink in the beginning between said paths, and two or more drying room is prepared with the diaphragm of the metal which subsequently has a ventilating hole. The temperature of said drying room is missing from the outlet section from the inlet-port section of a slurry, and the temperature of the inlet-port section is what was constituted by 50-60 degrees C and the process which the temperature of pars intermedia gave the temperature gradient whose temperature of 30-60 degrees C and the outlet section is 30-40 degrees C. Installing an aluminum heat sink between the paths which made flow of hot blast the one direction from the slurry inlet-port section to the outlet section shelters itself from **** of hot blast, and it has a transfer operation of the heat by radiant heat. Moreover, two or more drying room which has a metaled diaphragm is prepared, and there is an operation which it is not divided [operation] and makes homogeneity dry a green sheet by giving the temperature gradient of desiccation.

[0036] It tells heat at homogeneity that invention of this invention according to claim 5 was constituted by the structure which said diaphragm consisted of aluminum, copper, one stainless sort, or two sorts or more in the metaled diaphragm, and prepared two or more ventilating holes, and uses aluminum, copper, and stainless steel as a diaphragm to a green sheet, and it has the heat-conduction

operation for drying homogeneity.

[0037] As mentioned above, according to the manufacture approach of the green sheet which used the water-soluble binder of this invention, compared with the green sheet which used the conventional organic solvent, all troubles, such as an environmental problem at the time of an explosion-proof large sum facility and organic solvent washing and effect on the body, are solvable.

[0038] Moreover, the crack at the time of desiccation with the conventional technique and the trouble of the punching nature by hardening of the green sheet after desiccation are also solvable. By this, it is smooth and the stable quality green sheet without the defect of a crack, a cracking crack, a pinhole, etc. can be produced.

[0039] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained using drawing 1 - drawing 6, and Table 1 - 8. In addition, * mark is given to an example out of range in Table 1 - 8, and in O in an item of evaluation, fitness and O mean good and x means a defect.

[0040] Drawing 1 shows the general drawing of the doctor blade equipment in the gestalt of 1 operation. In drawing 1, 2 (a, b, c, d, e) is the drying room for drying a green sheet gradually, and consists of the structures covered by the metaled diaphragm. Moreover, the thermometer is formed in each part store. (not shown)

Moreover, 3 (a, b, c, d) is for changing thermal conductivity, and consists of aluminum, copper, and a stainless diaphragm.

[0041] Moreover, 4 heats an aluminum heat sink soon by hot blast, and consists of nichrome wire heaters.

[0042] Moreover, 5 transmits heat with radiant heat and consists of aluminum heat sinks.

[0043] Moreover, 6 shows a slurry and 7 shows a green sheet.

[0044] Moreover, 8 is for it being thin and carrying out coating of the green sheet to homogeneity, and stainless steel and the edge of a blade are blades by which the body is constituted from a superhard ingredient.

[0045] Moreover, 9 is thin and carries out coating of the green sheet to homogeneity, and after desiccation is for making exfoliation from a film easy for a green sheet, and consists of carrier films which coated the front face with silicon.

[0046] Moreover, being cast by uniform thickness with a blade 8 and the carrier film 9, it passes along drying-room 2a from the inlet-port section, and dries gradually with 2b, and 2c, 2d and 2e, and the slurry 6 adjusted within suitable limits in slurry viscosity becomes a green sheet 7, and is left to the outlet section.

[0047] Moreover, in 2a sections, by spraying the hot blast from the nichrome wire heater 4 on the aluminum heat sink 5, hot blast is changed to radiant heat and a sheet is dried with radiant heat. Moreover, a part of hot blast passes diaphragms 3a, 3b, 3c, and 3d, and it passes 2in drying room a, 2b, and 2c, 2d and 2e, reducing temperature gradually, and flows to the one direction from the inlet-port section to the outlet section.

[0048] Drawing 2 shows the expanded sectional view of the aluminum heat sink of the drying-room 2a section in the doctor blade equipment in the gestalt of 1 operation. In drawing 2, 5 transmits the hot blast from the nichrome wire heater 4 with radiant heat, dries a sheet from a center section, and consists of aluminum heat sinks.

[0049] Drawing 3 - drawing 6 show the expanded sectional view of the metal diaphragm 3 (a, b, c, d) which divides the inside of each drying room of the doctor blade equipment in the gestalt of 1 operation. In drawing 3 - drawing 6, 3a, 3b, 3c, and 3d, thermal conductivity is changed and it consists of aluminum which has two or more ventilating holes, copper, and a stainless diaphragm.

[0050] In addition, although the above-mentioned example showed the doctor blade method which consisted of dry rooms with the diaphragm of the metal which has two or more ventilating holes, it can carry out similarly about other roll coaters and the reverse roll method. Moreover, good effectiveness is acquired even if it is which configuration, if holes, such as a round head, a trigonum, and a rectangular head, are also opening the configuration of a ventilating hole. And they can change combination with the thickness which a green sheet demands, and a hole site and magnitude, a configuration, etc. can cast a green sheet without the defect of a crack, a cracking crack, a pinhole, etc. by establishing two or more holes in a center section, especially when it is a thick green sheet.

[0051]

[Example] Next, an example of the example in this invention is given and explained.






[0052] How to make the slurry constituent in example 1 this invention is explained.

[0053] How to arrange the particle diameter of introduction and the ceramic raw material powder for electronic parts, and in order to make, to grind primarily using a ball mill, attritor, etc., using the dielectric materials of for example, a barium titanate system as a direction and to arrange a particle after that, ceramic raw material powder was created with the hydraulic elutriation method.

[0054] Here, the sintering surface state of the ceramics made to sinter using the mean particle diameter of raw material powder and it which are used by this invention is shown in Table 1.

[0055]

[Table 1]

No.	原料粉末の 平均粒子径 (μm)	焼結表面の状態	顕微鏡写真 ($\times 1000$)	表面粗さ Ra (μm)	評価
※1	1.6~5.0	個々の結晶粒子が粗雑で、10 μm 以上の粒子が存在し、ピンホールが多い。		0.7	×
2	1.0~1.5	個々の結晶粒子が8 μm 前後で揃い、ピンホールがほとんどない。		0.4	○
3	0.5~1.0	個々の結晶粒子が5 μm 前後で揃い、ピンホールが全くない。		0.2	◎
4	0.1~0.5	個々の結晶粒子が3 μm 前後で揃い、ピンホールがほとんどない。		0.3	○
※5	0.1未満	粉末の凝集が起こり易く、分散不足からピンホールが多い。		0.6	×

If powdered mean particle diameter is set to 1.6 micrometers or more (sample No.1) so that clearly also from Table 1, each crystal grain child after sintering will be coarse, a thing 10 micrometers or more will exist, and pinholes will occur frequently. Moreover, conversely, in less than (sample No.5) 0.1 micrometers, powder condensation tends to take place and a pinhole occurs from the lack of distributed of powder.

[0056] Therefore, the crystal grain child of the sintered ceramics was able to get the quality (less than [surface roughness Ra:0.4micrometer]) ceramics with which a set and a pinhole hardly exist 3-8-micrometer order by using the raw material powder in within the limits (sample No.2-4) whose mean particle diameter of the powder to be used is 0.1-1.5 micrometers. By the sample of 0.5-1.0, there was no pinhole together with 5 micrometers, and it is remarkably [as Ra:0.2micrometer] small, and it was [the crystal grain child of surface roughness / the mean particle diameter of the raw material powder of sample No.3 was stable, and] especially good.

[0057] Next, wet blending of a water-soluble binder (acrylic form polymer 50%: polyvinyl alcohol 50% ratio), a plasticizer, a dispersant, and the water was carried out by high-speed rotation mixing to the ceramic raw material powder of the above-mentioned publication for 24 hours using the ball mill by the predetermined ratio. Subsequently, the defoaming agent was added, foaming was suppressed by low-speed rotation mixing, the slurry was taken out, and viscosity was measured by the Brookfield viscometer. After being adjusted to the optimal slurry viscosity, it processed for 10 minutes with the centrifugal-force mold vacuum mixing degassing machine, degassing of the micro bubble was carried out, and the slurry for green sheets was created.

[0058] The manufacture approach (doctor blade method) of the green sheet in an example 2, next this invention is explained.

[0059] Coating is carried out with doctor blade equipment as shows the slurry adjusted within the optimal limits in slurry viscosity as mentioned above to drawing 1. It passes along drying-room 2a from the inlet-port section, and dries gradually with 2b, and 2c, 2d and 2e, and the approach becomes a green sheet 7, while uniform thickness casts the slurry 6 in drawing 1 with a blade 8 and the carrier film 9.

[0060] In that case, by being divided with flapping prevention of a sheet and spraying the hot blast from the nichrome wire heater 4 on the aluminum heat sink 5 in 2a sections for a cure, hot blast is changed to radiant heat and a green sheet is dried with radiant heat. And a part of hot blast passes through two or more diaphragms [3a, 3b, 3c, and 3d] holes, and it passes 2in drying room a, 2b, and 2c, 2d and 2e, reducing temperature gradually, and has become the structure which flows to the one direction from the inlet-port section to the outlet section.

[0061] Here, to the raw material powder 100 whose mean particle diameter is 0.5-1.0 micrometers, defoaming agent 0 - 6wt%, the rate of a slurry presentation was changed by water 8 - 32wt% of within the limits, and created the slurry dispersant 1 - 22wt% plasticizer 2 - 42wt% binder 15 - 70wt%. (The green sheet creation procedure of an example 1 was followed.) Next, the surface state of the green sheet in which coating speed carried out coating by part for 6-8cm/on the carrier film and which was dried at drying-room 2a (58 degrees C) of drawing 1, 2b (56 degrees C), and the temperature of 2c (54 degrees C), 2d (44 degrees C), and 2e (31 degrees C) was evaluated. These results are shown in Tables 2-8.

[0062] In Table 2, it evaluated about the viscosity and the sheet condition at the time of changing the amount of binders (other amounts of assistants being fixed).

[0063]

[Table 2]

No.	粉末(g)	バインダー (wt%)	可塑剤 (wt%)	分散剤 (wt%)	消泡剤 (wt%)	水(wt%)	粘度 (dPas)	シート 状態	評価 (表面状態)
※1	100	15	5	3	1	20	15	粘性低い セル、ゲル	×
2	100	20	5	3	1	20	20	シート可能	○
3	100	25	5	3	1	20	23	シート可能	○
4	100	30	5	3	1	20	25	シート良好	◎
5	100	35	5	3	1	20	28	シート良好	◎
6	100	40	5	3	1	20	30	シート良好	◎
7	100	45	5	3	1	20	33	シート良好	◎
8	100	50	5	3	1	20	36	シート良好	◎
9	100	55	5	3	1	20	39	シート可能	○
10	100	60	5	3	1	20	42	シート可能	○
11	100	65	5	3	1	20	45	シート可能	○
※12	100	70	5	3	1	20	48	泡・ピンホール 発生	×

According to this, the amount of binders set at 15wt(s)% (sample No.1) that is, slurry viscosity was set to 15 (dPas), the viscosity of a slurry was low, a carrier film, HAJIKI, and a liquid spill occurred, and coating was not able to be carried out finely.

[0064] on the other hand — the amount of binders — 70wt(s)% (sample No.12) — when it became above that is, slurry viscosity became more than 48 (dPas), and a bubble did not fall out from the slurry, but the pinhole occurred on the green sheet front face.

[0065] In addition, although not shown in a table, when slurry viscosity became high more than this, it becomes easy to solidify a binder and solidified by the vessel wall, and it was caught in the clearance between blades, slurry flow worsened, and it was checked that a muscle-like defect occurs in a green sheet. Furthermore, when slurry viscosity became high, it was hard and sheet molding was impossible.

[0066] The amount of binders of the range in which the above thing to sheet molding is possible was 20 - 65wt% (sample No.2-11), and slurry viscosity was 20-45 (dPas). The good green sheet of the high quality which was smooth and was stabilized in which the range of the amount of binders is 30 - 50wt% (sample No.4-8), that is, the defect of a crack, a cracking crack, a pinhole, etc. does not have slurry viscosity in 25-36 (dPas) especially was obtained.

[0067] To Table 3, the amount (other amounts of assistants are fixed) of a plasticizer was changed, and it evaluated about the viscosity and the sheet condition of a case to it.

[0068]

[Table 3]

No.	粉末(g)	ペインター (wt%)	可塑剤 (wt%)	分散剤 (wt%)	消泡剤 (wt%)	水(wt%)	粘度 (dPas)	シート 状態	評価 (表面状態)
※1	100	40	2	3	1	20	29	柔軟性なし 割れ発生	×
2	100	40	3	3	1	20	30	柔軟性有り	○
3	100	40	5	3	1	20	33	シート良好	◎
4	100	40	10	3	1	20	35	シート良好	◎
5	100	40	20	3	1	20	41	シート良好	◎
6	100	40	30	3	1	20	53	柔軟性有り	○
7	100	40	40	3	1	20	61	柔軟性有り	○
※8	100	40	42	3	1	20	65	泡・ピンホール 発生	×

According to this, the plasticizer of slurry viscosity to add was as proper as 29 (dPas) at 2wt(s)% (sample No.1), but flexibility was lost to the green sheet, when removing from a carrier film, it lengthened, and the crack occurred.

[0069] On the other hand, in the place with as much plasticizer to add as [42wt(s)% (sample No.8)], 65 (dPas) was exceeded, and skillful **** did not fall out from the slurry, but the pinhole generated slurry viscosity on the green sheet front face.

[0070] The plasticizer which adds the range in which the above thing to sheet molding is possible was 3 - 40wt% (sample No.2-7). Especially, the good green sheet of the high quality which was smooth and was stabilized without the defect of a crack, a cracking crack, a pinhole, etc. was obtained in 5 - 20wt% (sample No.3-5).

[0071] In Table 4, it evaluated about the viscosity and the sheet condition at the time of changing the amount (other amounts of assistants being fixed) of a dispersant.

[0072]

[Table 4]

No.	粉末(g)	ペインター (wt%)	可塑剤 (wt%)	分散剤 (wt%)	消泡剤 (wt%)	水(wt%)	粘度 (dPas)	シート 状態	評価 (表面状態)
※1	100	40	5	1	1	20	30	粉末の凝集 より塊発生	×
2	100	40	5	2	1	20	33	シート可能	○
3	100	40	5	3	1	20	32	シート良好	◎
4	100	40	5	5	1	20	34	シート良好	◎
5	100	40	5	10	1	20	35	シート可能	○
6	100	40	5	20	1	20	21	シート可能	○
※7	100	40	5	22	1	20	18	粘性低い モレ、グレ	×

According to this, at 1wt% (sample No.1), condensation took place [the dispersant to add] from the fall of the dispersion force of raw material powder during mixing, and the lump of the shape of a fine grain grain was generated on the green sheet front face after coating. In addition, in the part in which this aggregate tended to be caught in the clearance between blades (gage of a thickness setup), and such a foreign matter was caught, although not shown in a table, since a slurry did not flow, it was checked that a muscle-like defect occurs in a green sheet.

[0073] On the other hand, the dispersant to add became [slurry viscosity] as low as 18 (dPas) at 22wt(s)% (sample No.7), and a carrier film, HAJIKI, and a liquid spill occurred.

[0074] The dispersant which adds the range in which the above thing to sheet molding is possible was 2 - 20wt% (sample No.2-6). Especially, the good green sheet of the high quality which was smooth and was stabilized without the defect of a crack, a cracking crack, a pinhole, etc. was obtained in 3 - 5wt% (sample No.3-4).

[0075] In Table 5, it evaluated about the viscosity and the sheet condition at the time of changing the amount (other amounts of assistants being fixed) of a defoaming agent.

[0076]

[Table 5]

No.	粉末(g)	ヘインター (wt%)	可塑剤 (wt%)	分散剤 (wt%)	消泡剤 (wt%)	水(wt%)	粘度 (dPas)	シート 状態	評 価 (表面状態)
※1	100	40	5	3	0	20	33	泡・ピンホール 発生	×
2	100	40	5	3	0.5	20	30	気泡なし	○
3	100	40	5	3	1	20	31	気泡なし シート良好	◎
4	100	40	5	3	3	20	32	気泡なし	○
5	100	40	5	3	4	20	31	気泡なし	○
6	100	40	5	3	5	20	29	気泡なし	○
※7	100	40	5	3	6	20	21	粘性低い モレ、クレル	×

According to this, % [0wt] (sample No.1), i.e., when not adding, air bubbles remained [the defoaming agent to add] into the slurry, and the pinhole occurred on the after [coating] green sheet front face.

[0077] On the other hand, although the defoaming agent to add had slurry viscosity as proper as 21 (dPas) at 6wt(s)% (sample No.7), a carrier film, HAJIKI, and **** occurred. In addition, the oil component in a defoaming agent increases in a slurry in this case, it is checked that an oil film is formed, and it is not desirable.

[0078] The defoaming agent which adds the range where sheet molding is possible and air bubbles do not exist from the above thing was 0.5 - 5wt% (sample No.2-6). Especially, in 1wt% (No.3), the good green sheet of the high quality which was smooth and was stabilized without the defect of a crack, a cracking crack, a pinhole, etc. was obtained.

[0079] In Table 6, it evaluated about the viscosity and the sheet condition at the time of changing the amount (other amounts of assistants being fixed) of water.

[0080]

[Table 6]

No.	粉末(g)	ヘインター (wt%)	可塑剤 (wt%)	分散剤 (wt%)	消泡剤 (wt%)	水(wt%)	粘度 (dPas)	シート 状態	評 価 (表面状態)
※1	100	40	5	3	1	8	47	泡・ピンホール 発生	×
2	100	40	5	3	1	10	45	シート可能	○
3	100	40	5	3	1	13	42	シート可能	○
4	100	40	5	3	1	15	38	シート可能	○
5	100	40	5	3	1	17	36	シート可能	○
6	100	40	5	3	1	18	35	シート良好	◎
7	100	40	5	3	1	20	33	シート良好	◎
8	100	40	5	3	1	22	30	シート良好	◎
9	100	40	5	3	1	23	28	シート可能	○
10	100	40	5	3	1	25	25	シート可能	○
11	100	40	5	3	1	27	23	シート可能	○
12	100	40	5	3	1	30	20	シート可能	○
※13	100	40	5	3	1	32	15	粘性低い モレ、クレル	×

According to this, the water to add becomes [slurry viscosity] as high as 47 (dPas) at 8wt(s)% (sample No.1), skillful **** does not fall out from a slurry, and a pinhole generates and is not desirable on a green sheet front face.

[0081] Furthermore, when there was little moisture, it was easy to solidify a binder by the vessel wall by evaporation of water, and the solid etc. was caught in the clearance between blades, and it was checked that a muscle-like defect occurs in a green sheet.

Furthermore, when viscosity became high more than this, it was hard and sheet molding was impossible.

[0082] On the other hand, the water to add became [slurry viscosity] as low as 15 (dPas) at 32wt(s)% (sample No.13), and a carrier film, HAJIKI, and a liquid spill occurred. The water which adds the range in which the above thing to sheet molding is possible was

10 - 30wt% (sample No.2-12). In 18 - 22wt% (sample No.6-8), the good green sheet of the high quality which was smooth and was stabilized without the defect of a crack, a cracking crack, a pinhole, etc. was obtained especially.

[0083] In addition, with the above-mentioned example, although the mixture of an acrylic polymer and polyvinyl alcohol was used as a water-soluble binder, even when it was respectively independent, the good result was obtained.

[0084] Next, the manufacture conditions of a green sheet were examined in Table 7.

[0085]

[Table 7]

製造 条件 No.	ボールミル混合 高速回転	ボールミル混合 低速回転	遠心力型 真空攪拌 脱泡	篩い #325	ステリー状態			シート 状態	評 価 (表面状態)
					泡大	泡小	塊		
※1	有り	—	—	—	有り	有り	有り	気泡・塊	×
※2	有り	有り	—	—	無し	有り	有り	マイクロ泡 有り	×
※3	有り	有り	有り	—	無し	無し	有り	塊	×
4	有り	有り	有り	有り	無し	無し	無し	良好	◎

According to this, it generates [manufacture condition No.1 / air bubbles and a lump] a slurry and a sheet condition only in ball mill mixing (high-speed rotation: 60rpm) and is not desirable.

[0086] Next, although a big bubble will disappear in manufacture condition No.2 if it processes by low-speed rotation mixing (30rpm) after ball mill mixing (high-speed rotation: 60rpm), some micro bubble still exists and a sheet condition is not desirable, either.

[0087] Next, although it is effective in a micro bubble disappearing completely by processing by low-speed rotation mixing (30rpm) after ball mill mixing (high-speed rotation: 60rpm), and processing with a centrifugal-force mold vacuum mixing degassing machine further in manufacture condition No.3, the lump of the shape of a fine grain grain still exists a little, and is not desirable.

[0088] However, in manufacture condition No.4, after processing by low-speed rotation mixing (30rpm) after ball mill mixing (high-speed rotation: 60rpm) and processing with a centrifugal-force mold vacuum mixing degassing machine subsequently, by passing a sieve (325 meshes), the lump of a micro bubble and the shape of a fine grain grain completely died, and the quality and good green sheet was obtained. In addition, although 325 meshes were used in the example, it is possible to carry out sequential change of the magnitude of a mesh with viscosity.

[0089] From the above thing, distributed processing was performed by high-speed rotation (60rpm) with the ball mill, subsequently it processed by the centrifugal-force mold vacuum mixing degassing approach by subsequently suppressing foaming by low-speed rotation (30rpm) using the slurry within the limits, and the good green sheet of the high quality which was smooth and was stabilized without the defect of a crack, a cracking crack, a pinhole, etc. was obtained by passing a screen after that.

[0090] In Table 8, it evaluated about the drying temperature and the coating conditions of a green sheet. (Refer to drawing 1)

[Table 8]

No.	造 工 条 件 (°C)					入口部 (2a) アルミ 放熱板	シート 状態 亀裂 ピンホール	仕切り板 の材質 Cu, Al, ステンレス	総 合 (表面状態)
	2e 乾燥室	2d 乾燥室	2c 乾燥室	2b 乾燥室	2a 乾燥室				
※1						有り	不良	Cu	×
	25	25	25	46	48	無し	不良	Cu	×
2						有り	良	Cu	○
	31	40	45	48	50	無し	不良	Cu	×
3						有り	良好	Cu	◎
	31	44	54	56	58	無し	不良	Cu	×
※4						有り	不良	Cu	×
	43	51	60	63	66	無し	不良	Cu	×
※5						有り	不良	Cu	×
	31	35	63	50	50	無し	不良	Cu	×

According to this, in sample No.1, in a temperature setup of inlet-port section 2a (48 degrees C) and outlet section 2e (25 degrees C), the crack and the cracking crack occurred irrespective of the existence of the aluminum heat sink 5, and the temperature in drying room was not desirable.

[0091] Moreover, in sample No.2, in a temperature setup of inlet-port section 2a (50 degrees C), pars intermedia 2c (45 degrees C), and outlet section 2e (31 degrees C), the big difference according [the temperature in drying room] to the aluminum heat sink 5 arose, a crack and a cracking crack were not with the aluminum heat sink 5, and it was very good. However, the crack and the cracking crack occurred without the aluminum heat sink 5, and it was not desirable.

[0092] Moreover, in sample No.3, there was no temperature in drying room at a temperature setup of inlet-port section 2a (58 degrees C), pars intermedia 2c (54 degrees C), and outlet section 2e (31 degrees C), a crack and a cracking crack were not with the aluminum heat sink 5, and it was very good.

[0093] That is, as shown in drawing 2 , hot blast hot by forming the heat sink 5 of aluminum is changed into the nichrome wire heater

4 at 58-degree C radiant heat, and a slurry can be dried, without generating a crack, a cracking crack, etc. from a center section. Moreover, a part of hot blast flowed in order to 2b from 2a of a dry room, and 2c, 2d and 2e, reducing the temperature gradually, and the good green sheet 7 of the high quality which was smooth and was stabilized without the defect of a crack, a cracking crack, a pinhole, etc. was obtained in 2e.

[0094] Moreover, in sample No.4, the crack and the cracking crack occurred in spite of those with the aluminum heat sink 5 in a temperature setup with the very as high temperature in drying room as inlet-port section 2a (66 degrees C) and outlet section 2e (43 degrees C).

[0095] Moreover, in sample No.5, the temperature in drying room occurs [since the temperature of pars intermedia 2c is as high as 63 degrees C in spite of those with the aluminum heat sink 5 / a crack and a cracking crack] in a temperature setup of inlet-port section 2a (50 degrees C), pars intermedia 2c (63 degrees C), and outlet section 2e (31 degrees C), and was not desirable.

[0096] From the above thing, by setting the nichrome wire heater 4 and the aluminum heat sink 5 as the inlet-port section, i.e., 2a sections, of a slurry, making flow of a wind into the one direction from inlet-port section 2a to outlet section 2e, and reducing temperature gradually The temperature of inlet-port section 2a in drying room so that clearly also from the above-mentioned contents Namely, 50-60 degrees C, It occurs [a crack and a cracking crack] at the high temperature at which center-section 2c exceeds 60 degrees C and was not desirable like [it is desirable, for example,] sample No.5 to have set the temperature of 30-60 degrees C and outlet section 2e as a 30-40-degree C temperature gradient for the temperature of pars intermedia 2c.

[0097] In addition, although the copper quality of the material which prepared two or more ventilating holes as a diaphragm was used as shown in Table 8, the good result was similarly obtained about other aluminum and stainless steel. Moreover, the diaphragm consists of aluminum, copper, and one of stainless metal plates, thereby, can change heat conduction and can adjust a rate of drying and drying temperature. Furthermore, although not indicated here, in the thing which does not have a hole in a diaphragm, or the thing without a diaphragm, it was the result which is not desirable.

[0098] As especially shown in drawing 3 - drawing 6, these metal diaphragms 3 (a, b, c, d) are made of the plate of the metal which has two or more ventilating holes and magnitude (path), and temperature and airflow can be adjusted because hot blast passes these ventilating holes. Moreover, a part of hot blast was flowing in order to 2b from outlet section 2e, i.e., 2a of drying room, from inlet-port section 2a of a slurry, and 2c, 2d and 2e, and the good green sheet 7 of high quality was obtained in the optimal condition at 2e, reducing the temperature gradually.

[0099] From the above thing, the nichrome wire heater 4 is formed in drying-room 2a in the desiccation approach of a green sheet. Flow of hot blast is made into the one direction through which outlet section 2e Pass from inlet-port section 2a (it is the right -> left in drawing 1). By moreover, the thing for which the heat sink 5 of aluminum is formed in the nichrome wire heater 4, and the aluminum which has two or more ventilating holes, copper, and one of the stainless metal plates 3 (a, b, c, d) is used for a diaphragm The good green sheet of the high quality which was smooth and was stabilized without the defect of a crack, a cracking crack, a pinhole, etc. was able to be obtained.

[0100]

[Effect of the Invention] According to this invention, the effective effectiveness that the good green sheet of the high quality which was smooth and was stabilized without the defect of a crack, a cracking crack, a pinhole, etc. is obtained is acquired as mentioned above by selection of the mean particle diameter of ceramic raw material powder, and adjustment of slurry viscosity.

[0101] Moreover, in molding of a green sheet, as the adjustment approach of viscosity, it processes by high-speed rotation mixing and low-speed rotation mixing, and the effective effectiveness which removes powdered distribution and the bubble in a slurry, a foreign matter, and a lump is acquired by giving a series of down stream processing of centrifugal-force mold stirring degassing processing and screen processing further.

[0102] By using water as a solvent, moreover, as desiccation of a green sheet The diaphragm which has an aluminum heat sink, two or more drying room, and two or more ventilating holes is formed. Furthermore, generating of a crack is canceled by giving a series of processes of establishing the temperature gradient as which desiccation was determined between the paths of the inlet-port section to the outlet section of a slurry. A good green sheet can be manufactured, thickness is uniform, it is thin and the effective effectiveness of obtaining easily the good green sheet of the high quality which was smooth and was stabilized without the defect of a crack, a cracking crack, a pinhole, etc. is acquired.

[0103] And since the ceramics of a uniform presentation with a fine crystal grain child can be obtained by these things, it is small and ceramic electronic parts, such as a Media Interface Connector substrate, a laminated circuit board, etc. which have the outstanding property with a high precision, can be made.

[0104] Thus, by using a water-soluble binder, an explosion proof becomes unnecessary at a manufacturing facility, the green sheet of a thin layer can be fertilized at cheap cost, and the advantageous effectiveness that ceramic electronic parts, such as low-pricing, a miniaturization, thin-shape-izing, and a highly reliable Media Interface Connector substrate, can be manufactured is acquired.

[0105] Especially a green sheet uses water as a solvent, since the binder component is also using the water-soluble thing, the dissolution tends to carry out it, it can reuse, and industrial utility value is very large, the manufacture yield can be raised and the advantageous effectiveness that low cost-ization of ceramic electronic parts can be attained is acquired.

[Translation done.]

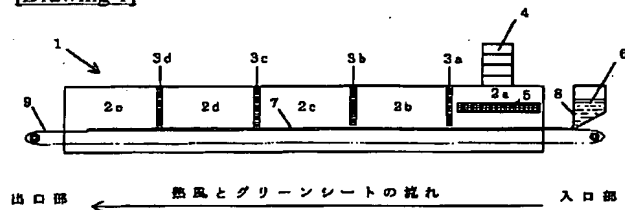
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

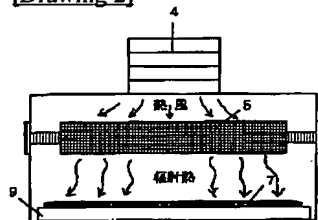
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

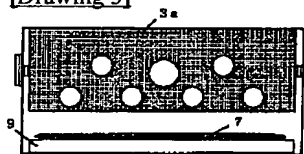
[Drawing 1]



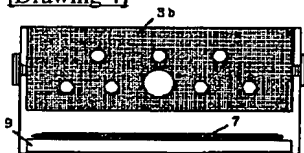
[Drawing 2]



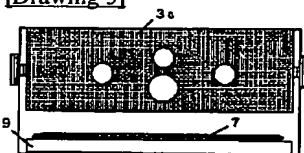
[Drawing 3]



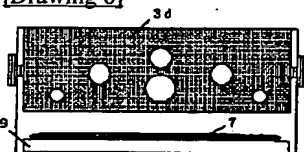
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-335971

(43)Date of publication of application : 05.12.2000

(51)Int.Cl.

C04B 35/495

C04B 35/622

C04B 35/632

(21)Application number : 11-150768

(71)Applicant : NIPPON TUNGSTEN CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.1999

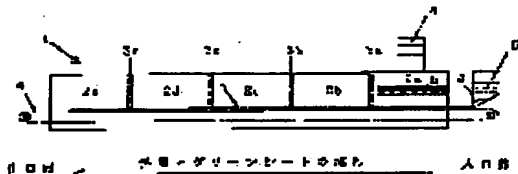
(72)Inventor : MASUMOTO TAKESHI
MIYAZONO TETSUO
UKI TOSHIKI
GONDO TOSHIHIRO

(54) AQUEOUS SOLVENT-CONTAINING CERAMIC SLURRY COMPOSITION FOR ELECTRONIC PART AND PRODUCTION OF GREEN SHEET

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a smooth and stable, high-quality ceramic green sheet with uniform and thin thickness, free from defects such as cracks, fissures and pinholes and useful for electronic parts by using water as solvent without causing cracks during its drying.

SOLUTION: This high-quality ceramic green sheet 7 is produced by the following process: first, a ceramic slurry comprising a water-soluble binder, plasticizer, dispersant, defoaming agent, ceramic material powder and water is prepared; from the slurry, a microbubble-free slurry 6 is extracted by using a centrifugal-type vacuum agitation deaerator and then made into a sheet form; subsequently, using doctor blade method, radiant heat from a heat-radiative aluminum plate 5 is concentrated at the central part of the sheet on the entrance 2a of a drying chamber to dry the sheet from its central part by the aid of a plurality of partition plates 3 (a, b, c, d) each provided with draft holes, and hot air flow is rendered unidirectional from the entrance 2a to the exit 2e for the slurry so as to gradually drop the temperature of the hot air and thereby the sheet is dried, thus forming the objective green sheet 7 free from defects including cracks, fissures and pinholes.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-335971

(P2000-335971A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 4 B 35/495		C 0 4 B 35/00	J 4 G 0 3 0
35/622			D
35/632			G
			1 0 8

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-150768

(22) 出願日 平成11年5月28日 (1999.5.28)

(71) 出願人 000229173

日本タングステン株式会社

福岡県福岡市博多区美野島1丁目2番8号

(72) 発明者 増本 雄志

福岡市博多区美野島1丁目2番8号 日本
タングステン株式会社内

(72) 発明者 宮園 哲郎

福岡市博多区美野島1丁目2番8号 日本
タングステン株式会社内

(74) 代理人 100082164

弁理士 小堀 益 (外1名)

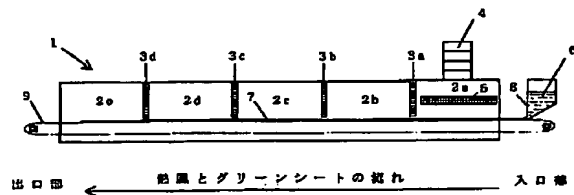
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系の溶剤から成る電子部品用セラミックススラリー組成物及びグリーンシートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水を溶剤として使用するグリーンシートの製造において、その乾燥時に割れを発生させない、また、厚みが薄くて均一で、亀裂、ヒビ割れ、ピンホール等の欠陥のない平滑で、且つ安定した高品質の良好な電子部品用セラミックスグリーンシートを製造する。

【解決手段】 水溶性バインダー、可塑剤、分散剤、消泡剤、セラミックス原料粉末と、水とから成るセラミックススラリーを形成し、遠心力型真空攪拌脱泡機を使用することでマイクロな泡が無いスラリー6を抽出し、ドクターブレード法を用い、乾燥室入口部2aでアルミ放熱板5からの輻射熱により熱をシートの中央部に集中させ、複数個の通風孔を有する仕切り板3 (a, b, c, d) によりシート中央部から乾燥させ、熱風の流れをスラリーの入口部2aから出口部2eへの一方向にして、徐々に温度を低下させ乾燥することで、亀裂、ヒビ割れ、ピンホール等の欠陥のない高品質なスグリーンシート7を成型した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が0.1～1.5 μmの範囲内にあるセラミックス原料粉末100に対し、水溶性バインダー20～65wt%、可塑剤3～40wt%、分散剤2～20wt%、消泡剤0.5～5wt%、水10～30wt%の範囲内から成り、セラミックススラリー粘度が20～45 (dPas) の範囲内に調整されたことを特徴とする水系の溶剤から成る電子部品用セラミックススラリー組成物。

【請求項2】 水溶性バインダーとして、水溶性高分子化合物であるアクリル系ポリマー、または、ポリビニルアルコールを用いることを特徴とする請求項1記載の水系の溶剤から成る電子部品用セラミックススラリー組成物。

【請求項3】 電子部品用セラミックススラリー組成物に於いて、粘度調整として、最初に40～80rpmの範囲内の高速回転混合で分散処理を施し、次いで、10～38rpmの範囲内の低速回転混合で処理を施し、次いで遠心力型真空攪拌脱泡し、その後、篩を通過させることを特徴とするグリーンシートの製造方法。

【請求項4】 水系の溶剤から成るグリーンシートの乾燥に於いて、前記乾燥は熱風の流れをスラリーの入口部から出口部の一方向にした経路間に於いて、前記経路間の最初にアルミ放熱板を設置し、次いで通風孔を有する金属の仕切り板により複数個の乾燥室を設け、前記乾燥室の温度がスラリーの入口部から出口部にかけて、入口部の温度が50～60℃、中間部の温度が30～60℃、出口部の温度が30～40℃の温度勾配に調整されたことを特徴とするグリーンシートの製造方法。

【請求項5】 金属の仕切り板に於いて、前記仕切り板はアルミ、銅、ステンレスの1種または2種以上から成り、複数の通風孔を設けたことを特徴とする請求項4記載のグリーンシートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば電子部品用のMIC（マイクロ波集積回路）基板や、多層セラミックス基板、多層セラミックスコンデンサー、積層セラミックスバリスター、積層圧電素子、積層コイルインダクタ等の積層セラミックス等に用いる電子部品用セラミックススラリー組成物、及びグリーンシートの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、電子機器にはセラミックスあるいはガラス材料を用いた多層配線の電子回路基板が使用されている。また、各種情報通信機器においても、多様化、高集積化を図るため、電子回路基板として、アルミナを主体とするセラミックス多層基板を用いるマルチチップモジュールが適用されている。

【0003】更に、超小型の多層形受動素子として、セ

ラミックスチップコンデンサー等が各種電子装置に使用されている。これらのセラミックス多層形電子部品は、いずれも導電膜の形成により配線を施したグリーンシートを積み重ねて焼結する、通常、シート積層法といわれる方法で製造されている。

【0004】これらの、グリーンシートは、溶媒としての有機溶剤とセラミックス原料粉末と、セラミックス原料粉末同士を固着するための有機高分子材料（以下、バインダーという）と、必要に応じてグリーンシートに柔軟性を付与するために加えられる少量の可塑剤とからなり、セラミックス粉末、有機高分子材料及び可塑剤の混合物に、有機高分子を溶解するための溶剤と必要に応じて分散剤とを加えた液状混合物（以下、スラリーという）をドクターブレード法により帯状のキャリアフィルム上に連続塗工して乾燥し、有機溶剤を揮発除去して成型される。

【0005】セラミックス粉末としては、基板材料として要求される電気的、熱的特性等に応じて、アルミナ、ムライトあるいはチタン酸バリウム等のセラミックス、各種のガラス粉末あるいはその他の無機粉末の単独あるいは混合物等が用いられ、バインダーとしてはポリブチルブチラル樹脂が多用され、また、この樹脂の溶剤としては、通常、ブチルアルコール、メチルエチルケトン、テトラクロロエチレン等の各種有機溶剤が使用されている。

【0006】しかし、このような多量の有機溶剤あるいは塩素系有機溶剤を使用する従来技術は、その使用が人体に対して有害であり、且つ、環境汚染、火災、爆発等の危険性を含むという問題点を有している。

【0007】近年、環境汚染の面からも有機溶剤を使用しない水系スラリーの要望が高まっており、前述の有機溶剤にのみ溶解する従来の有機高分子材料に替えて、水に溶解するように改質したアクリル樹脂をバインダーとして用い、水を溶剤としてスラリーを作成してグリーンシートを成型する技術の開発が進められている。

【0008】しかし、この水を溶剤とする技術は、水溶性アクリル樹脂をセラミックス粉末のバインダーとするグリーンシートの製造時のスラリーの連続乾燥において、従来の有機溶剤可溶タイプのバインダーを用いる場合と比較して、シートの流れ方向に割れが生じ易く、乾燥条件の変動により割れ、亀裂等のシート成型不良が多発するという問題点を有していた。

【0009】また、水を溶剤として使用するグリーンシート用バインダー、及びグリーンシート製造に関する従来技術として、例えば、特開平2-307861号公報、特開平5-319893号公報、特開平8-310870号公報、特開平9-29718号公報等に記載された技術が知られている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記に

開示された、特開平5-319893号公報にあっては、その内容として、シートの流れ方向の割れ対策の乾燥方法で、シートの幅方向に対して中央部の溶剤の乾燥速度が両側部より早くなるように熱風の温度を制御する方法であった。

【0011】しかしながら、バインダーが固化する前から、熱風が吹き付けられており、この方法では、スラリーが波打ち、このまま乾燥するとシートに波打ちによる厚みムラが生じ、それが原因で割れが生じるという問題点が発生する。

【0012】また、前記特開平8-310870号公報にあっては、その内容として、セラミックス粉末、水溶性バインダー、水など体積固形分比率を限定し、その方法によって欠陥のないグリーンシートを提供するものであった。

【0013】しかしながら、これらの内容では脱泡方法がなく、脱泡不足から泡が消えず、シート表面に多数の泡やピンホール、亀裂等が発生することが考えられる。

【0014】また、前記特開平9-29718号公報にあっては、水溶性バインダーとして、アクリル系ポリマーを使用し、ピンホール等の欠陥のない薄層のグリーンシートを成型し、特に乾燥は比較的高い温度で処理し、非常に安定なグリーンシートを作成している。

【0015】しかしながら、溶剤として水溶性アクリルポリマーを用い、単に従来知られているグリーンシート組成物の乾燥方法では、水系のグリーンシートは安定して得られず、乾燥条件が非常に重要な要因であるので、これらを解消しなければグリーンシートに亀裂、ピンホール等の問題点が多く含まれ、特に生産性に於いては安定した品質のものを得ることは困難であり、特にシート製造の歩留りが大幅に低下するという問題点を有していた。

【0016】また、上記公報にあっては、粉碎混合、脱泡方法等は記載されておらず、これら工程がなくては、粉末の分散不足による粉末凝集や塊が存在し、また、ミクロな泡の発生によるピンホールが存在し、高品質なグリーンシートは得られないという問題点を有している。

【0017】そこで、本発明の目的は、前述したような従来技術の問題点を解決し、水を溶剤として使用する電子部品用セラミックスグリーンシートの製造方法において、一番重要な工程である乾燥条件を確立し、安定なグリーンシートを成型することができる。

【0018】その結果、乾燥時に割れ、亀裂等が発生せず、成型されたシート内部に歪みを内在させることなく、そして、厚みが薄く、均一で且つピンホール等の欠陥のない電子部品用セラミックススラリー組成物、及びグリーンシートの製造方法を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため

に、本発明の電子部品用セラミックススラリー組成物は、粒子径が定められた小さなセラミックス原料粉末に対し、水溶性バインダー、可塑剤、分散剤、消泡剤、水との定められた組成比から成り、そして、セラミックススラリー粘度が最適な範囲内に調整された組成物。

【0020】そして、これらを用いたグリーンシートの成型方法に於いては、粘度の調整方法として高速回転混合処理、次いで低速回転混合処理、更に、遠心力型真空攪拌脱泡方法、篩処理等のスラリーの調整を行い、その後シート乾燥方法として、複数の通風孔を有する金属板を設けた乾燥室、更に、スラリーの入口部から出口部の経路間において、その経路間の最初に輻射熱を利用した放熱板を設置した方法を用いることにより、水系の溶剤から成るグリーンシートが得られ、その結果、シートに亀裂、ヒビ割れ、ピンホール等の欠陥のない平滑で、且つ安定した高品質な電子部品用セラミックスグリーンシートを製造することを可能にしたものである。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、平均粒子径が0.1~1.5 μ mの範囲内にあるセラミックス原料粉末100に対し、水溶性バインダー20~65wt%、可塑剤3~40wt%、分散剤2~20wt%、消泡剤0.5~5wt%、水10~30wt%の範囲内から成り、セラミックススラリー粘度が20~45(dPas)の範囲内に調整された電子部品用セラミックススラリー組成物により構成されたもので、平均粒子径が0.1~1.5 μ mの範囲内のセラミックス原料粉末を用いることで、亀裂、ヒビ割れ、ピンホール等の欠陥のない平滑で、且つ安定した高品質な薄板のグリーンシートが得られる作用効果を持った原料粉末となる。

【0022】また、定められた範囲内の水溶性バインダーは、グリーンシートに強度を付与する作用がある。

【0023】また、定められた範囲内の可塑剤は、成形物中の高分子系結合剤の軟化温度を下げる役割があり、レオロジー性を付与し、可塑性、柔軟性を付与する作用がある。

【0024】また、定められた範囲内の分散剤は、PHや粒子の表面電荷をコントロールし、原料粉末を一次粒子に分散させる作用がある。

【0025】また、定められた範囲内の消泡剤は、水-粉体-有機材料での泡を消す作用効果がある。

【0026】また、定められた範囲内の水は、これらの各種薬剤を均一に分散混合するための溶媒としての作用がある。

【0027】そして、セラミックススラリーの粘度を調整することは、フィルム面に薄く、均一に、且つ安定に、また、割れ、亀裂、ピンホール等の欠陥なく塗工するための作業性の安定化の作用を有する。これらの各々の条件を含む調整されたスラリーにすることで、水系の

10

20

30

40

50

安定したグリーンシートを作成する作用がある。

【0028】本発明の請求項2に記載の発明は、水溶性バインダーとして、水溶性高分子化合物であるアクリル系ポリマー、または、ポリビニルアルコールを用いることにより構成されたもので、アクリル系ポリマーは、水に可溶で、焼成時に於いても安定した熱分解をするため、灰分がほとんど残らないという作用効果がある。

【0029】なお、灰分の残留は、特に電子部品用セラミックスに於いて、誘電特性を劣化させる悪因子であり、灰分が残らないということは高周波帯でのロスが非常に小さい、つまり、誘電特性の一つである $Q(1/\tan \delta)$ が高くなるという作用を有する。

【0030】また、ポリビニルアルコールは、原料粉末に対する接着性と皮膜のタフネスが大きく、熱分解が緩やかで、発熱が一時に爆発的に起こらず、少量の添加で強度が増すという作用を有する。

【0031】これら水溶性バインダーを用いることで、グリーンシートが強靱で柔らかく、割れ等の欠陥なく、シート成型が安定で、且つ安価で再利用可能なバインダーとしての作用を有する。

【0032】本発明の請求項3に記載の発明は、電子部品用セラミックススラリー組成物に於いて、粘度調整として、最初に40～80rpmの範囲内の高速回転混合で分散処理を施し、次いで、10～38rpmの範囲内の低速回転混合で処理を施し、次いで、遠心力型真空攪拌脱泡し、その後、篩を通過させる処理工程により構成されたもので、粘度調整として、高速回転混合で粉末を粉砕し分散処理を施すことによって粒子径を小さく均一にする作用がある。

【0033】次いで、低速回転混合で大きな泡を消す消泡の作用がある。更に遠心力型真空攪拌脱泡では短時間でミクロな泡を消す消泡の作用がある。また、篩を通すことによって、異物、凝固物、塊を取り除く作用がある。

【0034】これら一連の処理工程を施すことによって、亀裂、ヒビ割れ、ピンホール等の欠陥のない高品質なグリーンシートを作成する作用がある。

【0035】本発明の請求項4に記載の発明は、水系の溶剤から成るグリーンシートの乾燥に於いて、前記乾燥は熱風の流れをスラリーの入口部から出口部の一方にした経路間に於いて、前記経路間の最初にアルミ放熱板を設置し、次いで通風孔を有する金属の仕切り板により複数個の乾燥室を設け、前記乾燥室の温度がスラリーの入口部から出口部にかけて、入口部の温度が50～60℃、中間部の温度が30～60℃、出口部の温度が30～40℃の温度勾配を持たせた工程により構成されたもので、熱風の流れをスラリー入口部から出口部へと一方にした経路間においてアルミ放熱板を設置することは、熱風の直風を避け、輻射熱による熱の伝達作用がある。また、金属の仕切り板を有する複数個の乾燥室を設

け、乾燥の温度勾配を持たせることによりグリーンシートを割れなく、均一に乾燥させる作用がある。

【0036】本発明の請求項5に記載の発明は、金属の仕切り板に於いて、前記仕切り板はアルミ、銅、ステンレスの1種または2種以上から成り、複数の通風孔を設けた構造物により構成されたもので、仕切り板として、アルミ、銅、ステンレスを用いることは、グリーンシートに均一に熱を伝え、均一に乾燥させるための熱伝導作用がある。

【0037】以上のように、本発明の水溶性バインダーを使用したグリーンシートの製造方法によれば、従来の有機溶剤を使用したグリーンシートに比べ、高額な防爆設備、有機溶剤洗浄時の環境問題、人体への影響等の全ての問題点を解決できる。

【0038】また、従来技術での乾燥時の割れ、乾燥後のグリーンシートの硬化によるバンチング性の問題点も解決できる。このことにより、亀裂、ヒビ割れ、ピンホール等の欠陥のない平滑で、且つ安定した高品質なグリーンシートを生産することができる。

【0039】以下、本発明の実施の形態について図1～図6及び表1～表8を用いて説明する。なお、表1～表8に於いて範囲外の実施例には※印を付与し、また、評価の項目中◎は良好、○は良、×は不良を意味する。

【0040】図1は一実施の形態におけるドクターブレード装置の全体図を示す。図1に於いて2(a, b, c, d, e)は、グリーンシートを徐々に乾燥するための乾燥室で、金属の仕切り板により覆われた構造物から構成されている。また、各部屋には、温度計を設けている。(図示せず)

また、3(a, b, c, d,)は、熱伝導率を変化させるためのもので、アルミ、銅、ステンレスの仕切り板から構成されている。

【0041】また、4はアルミ放熱板を熱風により直に熱するもので、ニクロム線ヒーターから構成されている。

【0042】また、5は熱を輻射熱により伝達するもので、アルミ放熱板から構成されている。

【0043】また、6はスラリー、7はグリーンシートを示す。

【0044】また、8はグリーンシートを薄く、均一に塗工するためのもので、本体がステンレス、刃先は超硬材料から構成されているブレードである。

【0045】また、9はグリーンシートを薄く、均一に塗工し、乾燥後はグリーンシートをフィルムからの剥離を容易にするためのもので、表面をシリコンでコーティングしたキャリアフィルムから構成されている。

【0046】また、スラリー粘度を適切な範囲内に調整されたスラリー6は、ブレード8とキャリアフィルム9により均一な厚みに成型されながら、入口部から乾燥室2aを通り、2b、2c、2d、2eと徐々に乾燥さ

れ、グリーンシート7になり、出口部へ出て行く。

【0047】また、2a部では、ニクロム線ヒーター4からの熱風をアルミ放熱板5に吹き付けることにより、熱風を輻射熱に替え、輻射熱によりシートを乾燥させる。また、熱風の一部は仕切り板3a、3b、3c、3dを通過し、乾燥室内2a、2b、2c、2d、2eを徐々に温度を低下させながら通過し、入口部から出口部への一方へと流れる。

【0048】図2は一実施の形態におけるドクターブレード装置中の乾燥室2a部のアルミ放熱板の拡大断面図を示す。図2において、5はニクロム線ヒーター4からの熱風を輻射熱により伝達し、シートを中央部から乾燥させるもので、アルミ放熱板から構成されている。

【0049】図3～図6は一実施の形態におけるドクターブレード装置の各乾燥室内を仕切る金属仕切り板3(a、b、c、d)の拡大断面図を示す。図3～図6に於いて、3a、3b、3c、3dは熱伝導率を変化させるもので、複数の通風孔を有するアルミ、銅、ステンレスの仕切り板から構成されている。

【0050】なお、上記の一例では、複数の通風孔を有する金属の仕切り板を持つ乾燥室から構成されたドクターブレード法を示したが、その他のロールコータ法、リバースロール法についても同様に実施が可能である。ま*

*た、通風孔の形状も丸、三角、四角等、孔が開いていればいずれの形状であっても良好な効果が得られる。そして、穴の位置、及び大きさ、形状等はグリーンシートの要望する厚みにより組合せを変化させることができ、特に厚いグリーンシートの場合は複数の穴を中央部に設けることにより亀裂、ヒビ割れ、ピンホール等の欠陥のないグリーンシートを成型することが可能である。

【0051】

【実施例】次に、本発明における具体例の一例を挙げ説明する。

【0052】実施例1

本発明におけるスラリー組成物の作り方について説明する。

【0053】初めに、電子部品用セラミックス原料粉末の粒子径の揃え方、作り方として、例えば、チタン酸バリウム系の誘電体材料を用い、ボールミル、アトライタ等を用いて一次粉碎し、その後、粒子を揃えるため、水簸法によりセラミックス原料粉末を作成した。

【0054】ここで、本発明で使用する原料粉末の平均粒子径とそれを用いて焼結させたセラミックスの焼結表面状態を表1に示す。

【0055】

【表1】

No.	原料粉末の平均粒子径(μm)	焼結表面の状態	顕微鏡写真(×1000)	表面粗さRa(μm)	評価
※1	1.6～5.0	個々の結晶粒子が粗雑で、10μm以上の粒子が存在し、ピンホールが多い。		0.7	×
2	1.0～1.5	個々の結晶粒子が8μm前後で揃い、ピンホールがほとんどない。		0.4	○
3	0.5～1.0	個々の結晶粒子が5μm前後で揃い、ピンホールが全くない。		0.2	◎
4	0.1～0.5	個々の結晶粒子が3μm前後で揃い、ピンホールがほとんどない。		0.3	○
※5	0.1未満	粉末の凝集が起こり易く、分散不足からピンホールが多い。		0.6	×

表1からも明らかなように、粉末の平均粒子径が1.6μm以上(試料No. 1)になると、焼結後の個々の結晶粒子が粗雑で、10μm以上のものが存在し、ピンホールが多発する。また逆に、0.1μm未満(試料No. 5)では、粉末凝集が起こり易く、粉末の分散不足からピンホールが発生する。

【0056】従って、使用する粉末の平均粒子径が0.1～1.5μmの範囲内(試料No. 2～4)にある原料粉末を使用することにより、焼結されたセラミックスの結晶粒子が3～8μm前後と揃い、ピンホールがほとんど存在しない高品質な(表面粗さRa: 0.4μm以

下)セラミックスを得ることができた。特に試料No. 3の原料粉末の平均粒子径が0.5～1.0の試料では、結晶粒子が5μmと揃い、全くピンホールがなく、また、表面粗さはRa: 0.2μmと著しく小さく、安定で良好であった。

【0057】次に、上記記載のセラミックス原料粉末に対し、水溶性バインダー(アクリル形ポリマー50%: ポリビニルアルコール50%の比率)、可塑剤、分散剤、水を所定の比率でボールミルを用い高速回転混合で24時間湿式混合した。次いで、消泡剤を添加し、低速回転混合で泡立ちを抑え、スラリーを取り出し、B型粘

度計で粘度を測定した。最適なスラリー粘度に調整された後、遠心力型真空攪拌脱泡機で10分間処理し、ミクロな泡を脱泡し、グリーンシート用スラリーを作成した。

【0058】実施例2

次に、本発明におけるグリーンシートの製造方法（ドクターブレード法）について説明する。

【0059】上記のようにスラリー粘度を最適な範囲内に調整されたスラリーを図1に示すようなドクターブレード装置にて塗工する。その方法は、図1中のスラリー6をブレード8とキャリアフィルム9により均一な厚みに成型されながら、入口部から乾燥室2aを通り、2b、2c、2d、2eと徐々に乾燥され、グリーンシート7になる。

【0060】その際、シートの波打ち防止と割れ対策のため、2a部では、ニクロム線ヒーター4からの熱風をアルミ放熱板5に吹き付けることにより、熱風を放射熱に替え、放射熱によりグリーンシートを乾燥させる。そして、熱風の一部は仕切り板3a、3b、3c、3dの*

*複数個の穴を通過し、乾燥室内2a、2b、2c、2d、2eを徐々に温度を低下させながら通過し、入口部から出口部への一方へと流れる仕組みになっている。

【0061】ここで、スラリー組成の割合は、平均粒子径が0.5～1.0μmの原料粉末100に対して、バインダー15～70wt%、可塑剤2～42wt%、分散剤1～22wt%、消泡剤0～6wt%、水8～32wt%の範囲内で変化させスラリーを作成した。（実施例1のグリーンシート作成手順に従った。）次に、キャリアフィルム上に塗工スピードが6～8cm/分で塗工し、図1の乾燥室2a（58℃）、2b（56℃）、2c（54℃）、2d（44℃）、2e（31℃）の温度で乾燥したグリーンシートの表面状態を評価した。これらの結果を表2～8に示す。

【0062】表2には、バインダー量（他の助剤量は一定）を変化させた場合の粘度、及びシート状態について評価した。

【0063】

【表2】

No.	粉末(g)	バインダー(wt%)	可塑剤(wt%)	分散剤(wt%)	消泡剤(wt%)	水(wt%)	粘度(dPas)	シート状態	評価(表面状態)
※1	100	15	5	3	1	20	15	粘性低い シバ、シラ	×
2	100	20	5	3	1	20	20	シート可能	○
3	100	25	5	3	1	20	23	シート可能	○
4	100	30	5	3	1	20	25	シート良好	◎
5	100	35	5	3	1	20	28	シート良好	◎
6	100	40	5	3	1	20	30	シート良好	◎
7	100	45	5	3	1	20	33	シート良好	◎
8	100	50	5	3	1	20	36	シート良好	◎
9	100	55	5	3	1	20	39	シート可能	○
10	100	60	5	3	1	20	42	シート可能	○
11	100	65	5	3	1	20	45	シート可能	○
※12	100	70	5	3	1	20	48	泡・ピンホール発生	×

これによると、バインダー量が15wt%（試料No. 1）では、つまり、スラリー粘度が15（dPas）となり、スラリーの粘度が低くてキャリアフィルムとハジキ、及び液漏れが発生し、綺麗に塗工できなかった。

【0064】一方、バインダー量が70wt%（試料No. 12）以上になると、つまり、スラリー粘度が48（dPas）以上になり、スラリーから泡が抜けず、グリーンシート表面にピンホールが発生した。

【0065】なお、表には示していないが、スラリー粘

度がこれ以上高くなると、バインダーが固化し易くなり、容器壁で固化し、ブレードの隙間に挟まりスラリー流れが悪くなり、グリーンシートに筋状の欠陥が発生することが確認された。また更に、スラリー粘度が高くなると硬くてシート成型が不可能であった。

【0066】以上のことから、シート成型可能な範囲は、バインダー量が20～65wt%（試料No. 2～11）で、スラリー粘度は20～45（dPas）であった。特に、バインダー量が30～50wt%（試料N

o. 4～8)の範囲で、つまりスラリー粘度が25～36 (dPas)の範囲では、亀裂、ヒビ割れ、ピンホール等の欠陥のない平滑で、且つ安定した高品質の良好なグリーンシートが得られた。

【0067】表3には、可塑剤の量(他の助剤量は一定)

*定)を変化させ場合の粘度、及びシート状態について評価した。

【0068】

【表3】

No.	粉末(g)	バインダー(wt%)	可塑剤(wt%)	分散剤(wt%)	消泡剤(wt%)	水(wt%)	粘度(dPas)	シート状態	評価(表面状態)
※1	100	40	2	3	1	20	29	柔軟性なし 割れ発生	×
2	100	40	3	3	1	20	30	柔軟性有り	○
3	100	40	5	3	1	20	33	シート良好	◎
4	100	40	10	3	1	20	35	シート良好	◎
5	100	40	20	3	1	20	41	シート良好	◎
6	100	40	30	3	1	20	53	柔軟性有り	○
7	100	40	40	3	1	20	61	柔軟性有り	○
※8	100	40	42	3	1	20	65	泡・ピンホール 発生	×

これによると、添加する可塑剤が2wt% (試料No. 1)では、スラリー粘度は29 (dPas)と適正であるが、グリーンシートに柔軟性が無くなり、キャリアフィルムから剥がす時に引き割れが発生した。

【0069】一方、添加する可塑剤が42wt% (試料No. 8)と多い所では、スラリー粘度は65 (dPas)を超え、スラリーから上手く泡が抜けず、グリーンシート表面にピンホールが発生した。

【0070】以上のことから、シート成型可能な範囲は、添加する可塑剤が3～40wt% (試料No. 2～※

※7)であった。特に、5～20wt% (試料No. 3～5)の範囲で、亀裂、ヒビ割れ、ピンホール等の欠陥のない平滑で、且つ安定した高品質の良好なグリーンシートが得られた。

【0071】表4には、分散剤の量(他の助剤量は一定)を変化させた場合の粘度、及びシート状態について評価した。

30 【0072】

【表4】

No.	粉末(g)	バインダー(wt%)	可塑剤(wt%)	分散剤(wt%)	消泡剤(wt%)	水(wt%)	粘度(dPas)	シート状態	評価(表面状態)
※1	100	40	5	1	1	20	30	粉末の凝集 より塊発生	×
2	100	40	5	2	1	20	33	シート可能	○
3	100	40	5	3	1	20	32	シート良好	◎
4	100	40	5	5	1	20	34	シート良好	◎
5	100	40	5	10	1	20	35	シート可能	○
6	100	40	5	20	1	20	21	シート可能	○
※7	100	40	5	22	1	20	18	粘性低い 割れ、クラック	×

これによると、添加する分散剤が1wt% (試料No. 1)では、混合中に原料粉末の分散力の低下から凝集が起こり、塗工後に細かいツブツブ状の塊がグリーンシー

ト表面に発生した。なお、表には示していないが、ブレードの隙間(厚み設定のゲージ)にこの凝集物が挟まり易く、このような異物が挟まった部分ではスラリーが流

れないためグリーンシートに筋状の欠陥が発生することが確認された。

【0073】一方、添加する分散剤が22wt%（試料No. 7）では、スラリー粘度が18（dPas）と低くなり、キャリアフィルムとハジキ、及び液漏れが発生した。

【0074】以上のことから、シート成型可能な範囲は、添加する分散剤が2～20wt%（試料No. 2～6）であった。特に、3～5wt%（試料No. 3～

* 4）の範囲で、亀裂、ヒビ割れ、ピンホール等の欠陥のない平滑で、且つ安定した高品質の良好なグリーンシートが得られた。

【0075】表5には、消泡剤の量（他の助剤量は一定）を変化させた場合の粘度、及びシート状態について評価した。

【0076】

【表5】

No.	粉末(g)	ペインダー(wt%)	可塑剤(wt%)	分散剤(wt%)	消泡剤(wt%)	水(wt%)	粘度(dPas)	シート状態	評価(表面状態)
※1	100	40	5	3	0	20	33	泡・ピンホール発生	×
2	100	40	5	3	0.5	20	30	気泡なし	○
3	100	40	5	3	1	20	31	気泡なし シート良好	◎
4	100	40	5	3	3	20	32	気泡なし	○
5	100	40	5	3	4	20	31	気泡なし	○
6	100	40	5	3	5	20	29	気泡なし	○
※7	100	40	5	3	6	20	21	粘性低い モレ、クレル	×

これによると、添加する消泡剤が0wt%（試料No. 1）、つまり、添加しない場合スラリー中に気泡が残り、塗工後グリーンシート表面にピンホールが発生した。

【0077】一方、添加する消泡剤が6wt%（試料No. 7）では、スラリー粘度が21（dPas）と適正であるが、キャリアフィルムとハジキ、及び液漏れが発生した。なおこの場合、消泡剤中の油成分がスラリー中に多くなり、油膜が形成されることが確認され好ましくない。

【0078】以上のことから、シート成型可能で気泡が※

※存在しない範囲は、添加する消泡剤が0.5～5wt%（試料No. 2～6）であった。特に、1wt%（No. 3）に於いては、亀裂、ヒビ割れ、ピンホール等の欠陥のない平滑で、且つ安定した高品質の良好なグリーンシートが得られた。

【0079】表6には、水の量（他の助剤量は一定）を変化させた場合の粘度、及びシート状態について評価した。

【0080】

【表6】

No.	粉末(g)	ペインダー(wt%)	可塑剤(wt%)	分散剤(wt%)	消泡剤(wt%)	水(wt%)	粘度(dPas)	シート状態	評価(表面状態)
※1	100	40	5	3	1	8	47	泡・ピンホール発生	×
2	100	40	5	3	1	10	45	シート可能	○
3	100	40	5	3	1	13	42	シート可能	○
4	100	40	5	3	1	15	38	シート可能	○
5	100	40	5	3	1	17	36	シート可能	○
6	100	40	5	3	1	18	35	シート良好	◎
7	100	40	5	3	1	20	33	シート良好	◎
8	100	40	5	3	1	22	30	シート良好	◎
9	100	40	5	3	1	23	28	シート可能	○
10	100	40	5	3	1	25	25	シート可能	○
11	100	40	5	3	1	27	23	シート可能	○
12	100	40	5	3	1	30	20	シート可能	○
※13	100	40	5	3	1	32	15	粘性低い モレ、クレル	×

これによると、添加する水が8wt%（試料No. 1）では、スラリー粘度が47（dPas）と高くなり、スラリーから上手く泡が抜けず、グリーンシート表面にピンホールが発生し好ましくない。

【0081】更に、水分が少ないと水の蒸発により容器壁でバインダーが固化し易く、固形物などがブレードの隙間に挟まり、グリーンシートに筋状の欠陥が発生することが確認された。更に、これ以上粘度が高くなると硬くてシート成型が不可能であった。

【0082】一方、添加する水が32wt%（試料No. 13）では、スラリー粘度が15（dPas）と低くなり、キャリアフィルムとハジキ、及び液漏れが発生した。以上のことから、シート成型可能な範囲は、添加*

*する水が10～30wt%（試料No. 2～12）であった。特に18～22wt%（試料No. 6～8）の範囲で、亀裂、ヒビ割れ、ピンホール等の欠陥のない平滑で、且つ安定した高品質の良好なグリーンシートが得られた。

【0083】なお、上記の一例では、水溶性バインダーとしてアクリル系ポリマー、ポリビニルアルコールの混合物を用いたが、各々単独でも良好な結果が得られた。

【0084】次に、表7には、グリーンシートの製造条件について検討した。

【0085】

【表7】

製造条件 No.	ボールミル混合 高速回転	ボールミル混合 低速回転	遠心力型 真空攪拌 脱泡	篩い #325	スラリー状態			シート 状態	評 価 (製造状態)
					泡大	泡小	塊		
※1	有り	—	—	—	有り	有り	有り	気泡・塊	×
※2	有り	有り	—	—	無し	有り	有り	マイクロ泡 有り	×
※3	有り	有り	有り	—	無し	無し	有り	塊	×
4	有り	有り	有り	有り	無し	無し	無し	良好	◎

これによると、製造条件No. 1では、ボールミル混合（高速回転：60rpm）のみで、スラリー及びシート状態は気泡・塊が発生し好ましくない。

【0086】次に、製造条件No. 2では、ボールミル混合（高速回転：60rpm）後に低速回転混合（30rpm）で処理すると大きな泡は消えるが、まだ若干のマイクロな泡が存在しシート状態も好ましくない。

【0087】次に、製造条件No. 3では、ボールミル混合（高速回転：60rpm）後に低速回転混合（30rpm）で処理し、更に遠心力型真空攪拌脱泡機で処理することで、マイクロな泡が完全に消失する効果があるが、細かいツブツブ状の塊がまだ若干存在しており好ましくない。

【0088】しかし、製造条件No. 4では、ボールミル混合（高速回転：60rpm）後に低速回転混合（30rpm）で処理し、次いで遠心力型真空攪拌脱泡機で

処理した後に篩い（325メッシュ）を通過させることにより、マイクロな泡、細かいツブツブ状の塊が全くなり、高品質で良好なグリーンシートが得られた。なお、実施例では325メッシュを用いたが、粘度によりメッシュの大きさを順次変化させることが可能である。

【0089】以上のことから、範囲内のスラリーを用い、ボールミルにて高速回転（60rpm）で分散処理を施し、次いで、低速回転（30rpm）で泡立ちを抑え、次いで、遠心力型真空攪拌脱泡方法で処理し、その後、篩を通過させることで亀裂、ヒビ割れ、ピンホール等の欠陥のない平滑で、且つ安定した高品質の良好なグリーンシートが得られた。

【0090】表8には、グリーンシートの乾燥温度、及び塗工条件について評価した。（図1参照）

【表8】

No.	造 工 条 件 (℃)					入口部 (2a) アルミ 放熱板	シート 状態 亀裂 ヒビ割れ	仕切り板 の材質 Cu, Al, ステンレス	総 合 (表面状態)
	2e 乾燥室	2d 乾燥室	2c 乾燥室	2b 乾燥室	2a 乾燥室				
※1						有り	不良	Cu	×
	25	25	25	46	48	無し	不良	Cu	×
2						有り	良	Cu	○
	31	40	45	48	50	無し	不良	Cu	×
3						有り	良好	Cu	◎
	31	44	54	56	58	無し	不良	Cu	×
※4						有り	不良	Cu	×
	43	51	60	63	66	無し	不良	Cu	×
※5						有り	不良	Cu	×
	31	35	63	50	50	無し	不良	Cu	×

これによると、試料No. 1に於いて、乾燥室内の温度が入口部2a(48℃)、及び出口部2e(25℃)の温度設定では、アルミ放熱板5の有無にかかわらず亀裂、ヒビ割れが発生し、好ましくなかった。

【0091】また、試料No. 2に於いて、乾燥室内の温度が入口部2a(50℃)、中間部2c(45℃)、出口部2e(31℃)の温度設定では、アルミ放熱板5による大きな差が生じ、アルミ放熱板5有りでは亀裂、ヒビ割れがなく非常に良好であった。しかし、アルミ放熱板5無しでは亀裂、ヒビ割れが発生し、好ましくなかった。

【0092】また、試料No. 3に於いて、乾燥室内の温度が入口部2a(58℃)、中間部2c(54℃)、出口部2e(31℃)の温度設定では、アルミ放熱板5有りでは亀裂、ヒビ割れがなく非常に良好であった。

【0093】すなわち、図2に示すようにニクロム線ヒーター4にアルミの放熱板5を設けることで高温の熱風を58℃の輻射熱に変え、スラリーを中央部から亀裂、ヒビ割れ等が発生させることなく乾燥することができる。また、熱風の一部はその温度を徐々に低下させながら乾燥室の2aから2b、2c、2d、2eへと順に流れ、2eでは亀裂、ヒビ割れ、ピンホール等の欠陥のない平滑で、且つ安定した高品質の良好なグリーンシート7が得られた。

【0094】また、試料No. 4に於いて、乾燥室内の温度が入口部2a(66℃)、出口部2e(43℃)と非常に高い温度設定では、アルミ放熱板5有りにもかかわらず亀裂、ヒビ割れが発生した。

【0095】また、試料No. 5に於いて、乾燥室内の温度が入口部2a(50℃)、中間部2c(63℃)、出口部2e(31℃)の温度設定では、アルミ放熱板5有りにもかかわらず中間部2cの温度が63℃と高いため、亀裂、ヒビ割れが発生し好ましくなかった。

【0096】以上のことから、ニクロム線ヒーター4、

及びアルミ放熱板5をスラリーの入口部、つまり、2a部に設定し、風の流れを入口部2aから出口部2eへの一方向にして、徐々に温度を低下させることで、すなわち、上記内容からも明らかのように、乾燥室内の入口部2aの温度を50～60℃、中間部2cの温度を30～60℃、出口部2eの温度を30～40℃の温度勾配に設定することが好ましく、例えば試料No. 5のように、中央部2cが60℃を超える高い温度では亀裂、ヒビ割れが発生し好ましくなかった。

【0097】なお、表8に示すように、仕切り板として複数の通風孔を設けた銅材質を用いたが、その他のアルミ、ステンレスについても同様に良好な結果が得られた。また、仕切り板はアルミ、銅、ステンレスのいずれかの金属板から成っており、それにより、熱伝導を変化させ、乾燥速度、乾燥温度を調節することができる。更に、ここでは記載していないが、仕切り板に穴のないもの、または仕切り板のないものでは好ましくない結果であった。

【0098】特に、図3～図6に示すように、これらの金属仕切り板3(a, b, c, d)は、複数の通風孔と大きさ(径)を有する金属の板からできており、これらの通風孔を熱風が通過することで、温度、風量を調節することができる。また、熱風の一部はスラリーの入口部2aから出口部2e、つまり、乾燥室の2aから2b、2c、2d、2eへと順に流れることで、その温度を徐々に低下させながら2eでは最適な状態で高品質の良好なグリーンシート7が得られた。

【0099】以上のことから、グリーンシートの乾燥方法において、ニクロム線ヒーター4を乾燥室2aに設け、熱風の流れを入口部2aから出口部2eへ(図1中で右→左)の一方向にし、また、ニクロム線ヒーター4にアルミの放熱板5を設け、仕切り板には複数の通風孔を有するアルミ、銅、ステンレスのいずれかの金属板3(a, b, c, d)を使用することで、亀裂、ヒビ割

れ、ピンホール等の欠陥のない平滑で、且つ安定した高品質の良好なグリーンシートを得ることができた。

【0100】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、セラミックス原料粉末の平均粒子径の選定、及びスラリー粘度の調整により、亀裂、ヒビ割れ、ピンホール等の欠陥のない平滑で、且つ安定した高品質の良好なグリーンシートが得られるという有効な効果が得られる。

【0101】また、グリーンシートの成型に於いて、粘度の調整方法として、高速回転混合、及び低速回転混合で処理し、更に遠心力型攪拌脱泡処理、及び篩処理の一連の処理工程を施すことにより粉末の分散、及びスラリー中の泡、異物、塊を取り除く有効な効果が得られる。

【0102】また、水を溶剤として用いることによりグリーンシートの乾燥として、アルミ放熱板、複数個の乾燥室、複数の通風孔を有する仕切り板を設け、更にスラリーの入口部から出口部の経路間に於いて乾燥の定められた温度勾配を設けるという一連の工程を施すことによって割れの発生を解消し、良好なグリーンシートが製造でき、厚みが均一で薄く、亀裂、ヒビ割れ、ピンホール等の欠陥のない平滑で、且つ安定した高品質の良好なグリーンシートを容易に得るという有効な効果が得られる。

【0103】そして、これらのことにより結晶粒子の細かい、均一な組成のセラミックスを得ることができるので、小型で精度の高い優れた特性を有するM I C基板、積層基板等のセラミックス電子部品を作ることができる。

【0104】このように、水溶性のバインダーを使用することで、製造設備に防爆対策が不要となり、安いコストで薄層のグリーンシートが量産化でき、低価格化、小型化、薄型化、及び高信頼性のM I C基板等のセラミックス電子部品を製造することができるという有利な効果が得られる。

【0105】特に、グリーンシートは水を溶剤とし、バ*

* インダー成分も水溶性のものを使用していることから溶解がし易く、再利用が可能で工業的利用価値は極めて大きく、製造歩留りを向上させることができ、セラミックス電子部品の低コスト化を図れるという有利な効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態によるドクターブレード装置を示す全体図である。

【図2】本発明の一実施の形態によるドクターブレード装置の乾燥室2 a部のアルミ放熱板を示す拡大断面図である。

【図3】本発明の一実施の形態によるドクターブレード装置の各乾燥室を仕切る金属仕切り板3 aを示す拡大断面図である。

【図4】本発明の一実施の形態によるドクターブレード装置の各乾燥室を仕切る金属仕切り板3 bを示す拡大断面図である。

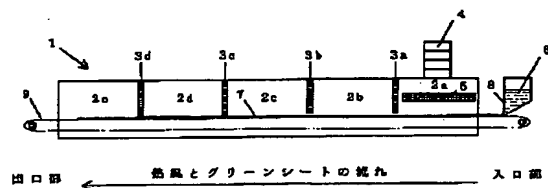
【図5】本発明の一実施の形態によるドクターブレード装置の各乾燥室を仕切る金属仕切り板3 cを示す拡大断面図である。

【図6】本発明の一実施の形態によるドクターブレード装置の各乾燥室を仕切る金属仕切り板3 dを示す拡大断面図である。

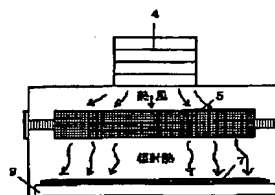
【符号の説明】

- 1 ドクターブレード装置
- 2 乾燥室(2 a, 2 b, 2 c, 2 d, 2 e, ... 温度計付き)
- 3 金属仕切り板(3 a, 3 b, 3 c, 3 d)
- 4 ニクロム線ヒーター
- 5 アルミ放熱板
- 6 スラリー
- 7 グリーンシート
- 8 ブレード
- 9 キャリアフィルム

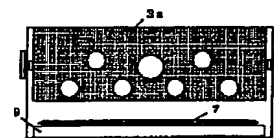
【図1】



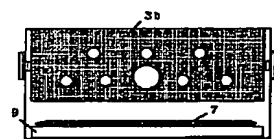
【図2】



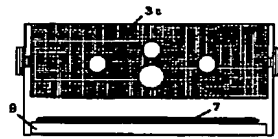
【図3】



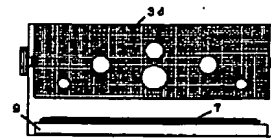
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 宇木 利明
福岡市博多区美野島1丁目2番8号 日本
タングステン株式会社内

(72)発明者 権藤 俊博
福岡市博多区美野島1丁目2番8号 日本
タングステン株式会社内

Fターム(参考) 4G030 AA10 AA16 BA01 CA08 GA04
GA11 GA15 GA16 GA20 PA22